

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-212299

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 15/08

(21)Application number : 10-017041

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1998

(72)Inventor : TAKANO HIROSHI

IMAI TAKASHI

ISHIHARA YUKA

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method by which void around a character occurring in a transfer process of using an intermediate transfer body, and discoloration occurring from the lowering of transfer efficiency, etc., are prevented, and a stable image is obtained with a little change of tone in an elapsed time.

SOLUTION: This image forming method has a process of forming a latent image on a latent image carrier, a process of developing the latent image on the latent image carrier by using a developer, a process of transferring a developed toner image to a first transfer body, and a process of transferring the transferred toner image to a second transfer body. In this case, the developer including the toner in which inorganic fine particulates each having a surface processed by releasing agent oil are additionally added to toner particles including at least a binding resin and a colorant is used as the developer. The inorganic fine particulates including silicone oil as a liquid component by 1 to 12 wt.% are desirably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08 3 7 4
15/08	5 0 7	15/08 5 0 7 L
		9/08 3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平10-17041	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22)出願日	平成10年(1998) 1 月29日	(72)発明者	高野 洋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	今井 孝史 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	石原 由架 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【課題】中間転写体を用いた転写工程で生じる文字回り白抜け、転写効率の低下から生じる変色等を防止し、経時的に色調の変化の少ない安定した画像を得ることができ
る画像形成方法を提供する。

【解決手段】潜像担持体上に潜像を形成する工程、潜像担持体上の潜像を現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像を第1の転写体上に転写する工程、転写されたトナー像を第2の転写体上に転写する工程を有する画像形成方法であって、現像剤として、少なくとも結着樹脂および着色剤を含むトナー粒子に、離型剤オイルで表面処理された無機微粒子を外添したトナーを含むものを用いる。無機微粒子として、シリコンオイルを液体成分として1〜12重量%含有するものが好ましく使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、潜像担持体上に潜像を形成する工程、潜像担持体上の潜像を現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像を第1の転写体上に転写する工程、転写されたトナー像を第2の転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、現像剤として、少なくとも結着樹脂および着色剤を含むトナー粒子に、離型剤オイルで表面処理された無機微粒子を外添したトナーを含むものを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 表面処理される無機微粒子がシリカまたはチタニアであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 離型剤オイルがシリコンオイルである請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 離型剤オイルで表面処理された無機微粒子が、シリコンオイルを液体成分として1～12重量%含有する無機微粒子である請求項1に記載の画像形成方法

$$D_{16v} / D_{50v} \leq 1.475 - 0.036 \times D_{50v} \quad (1)$$

$$D_{50p} / D_{84p} \leq 1.45 \quad (2)$$

(式中、 D_{16v} は、体積平均粒子径の大粒子側から計算した16%目の体積平均粒子径を示し、 D_{50v} は、大粒子側から計算した50%目の体積平均粒子径を示し、 D_{50p} は、大粒子側から計算した50%目の個数平均粒子径を示し、 D_{84p} は、大粒子側から計算した84%目の個数平均粒子径を示す。)

【請求項10】 第1の転写体上に潤滑剤を供給する工程を有する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項11】 潤滑剤がシリコンオイルである請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 トナー像を第1の転写体上に転写する際の転写圧力が、線圧10～30g/cmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項13】 トナー像を第1の転写体から第2の転写体上に転写する際の転写圧力が、線圧70～170g/cmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法を利用した複写機、プリンター、ファクシミリ等に利用する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法により多色画像を得る場合、帯電、露光、現像、クリーニングを繰り返し一色ごとに順次色重ねする方法が用いられている。この方法の場合、ドラム状の中間転写体に多色画像を形成し、それを転写材に一括転写して多色画像を得ることが行われている(特開平6-202428号公報)。ドラム状の中間転写体を用いる場合、それを収容するために装置が大型

* 法。

【請求項5】 無機微粒子の表面処理に用いるシリコンオイルの粘度が20～300センチストークスの範囲であることを特徴とする請求項4に記載の画像形成方法。

【請求項6】 表面処理される前の無機微粒子の比表面積が20～500m²/gであることを特徴とする請求項4に記載の画像形成方法。

【請求項7】 上記無機微粒子におけるシリコンオイルによる全処理量が、無機微粒子に対して5%～45%の範囲である請求項4に記載の画像形成方法。

【請求項8】 トナー粒子に対する上記無機微粒子の添加量がトナー粒子の表面積換算で5～100%のカバレッジであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項9】 トナー粒子の体積平均粒子径が3～9μmであり、かつ該トナー粒子の粒度分布が下記式(1)および下記式(2)の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

化するという問題があるので、それに代えてフレキシブルなベルト状転写体を用いて小型化した複写機も提案されている。

【0003】 一方、現像剤に関しては、トナーとキャリアからなる二成分現像剤がしばしば使用されている。二成分現像剤におけるキャリアとしては、種々のものが用いられており、例えば、酸化鉄粉をはじめとする導電性キャリアとコート系の絶縁性キャリアとが代表的なものとしてあげられ、また、トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤を混合したものが一般的に用いられる。さらに、流動性、帯電性、クリーニング性等を向上させて、プロセス適合性を有するようにするために、外添剤として種々の無機および有機微粉末を添加することが知られており、例えばシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化錫等を使用することが提案されており、特に、酸化チタン微粉末は環境依存性と電荷交換性およびトナー外部に添加した際の流動性の良さから、近年頻繁に用いられるようになっている。また、近年さらなる長寿命化が望まれ、トナーとキャリア間の非静電的付着力を低下させ、トナーによるキャリアの汚染を防止する目的で、キャリア表面をフッ素含有樹脂で被覆したものを用いることが提案されており、現像剤の長寿命化が図られている。

【0004】 また、近年高画質の要求が高まってきており、上記の複写機および現像剤ともにさまざまな改善が図られてきており、例えば、トナーの平均粒子径を小さくして、画質を改善することがしばしば実施されている。トナーの平均粒子径を小さくすることは、画質をより良くするために効果的手法であるものの、トライボが高く所望の濃度が得られ難く、さらにトナー粒子一当たりの電荷が小さくなることにより、かぶりやすくな

り、使用に際しては種々の制約を受けることになる。さらに、混練、粉碎法によりトナーを製造する場合、平均粒子径を小さくするほどコストアップになるという問題がある。一方、複写工程には現像、転写、クリーニング、定着の各工程が含まれるが、特に転写時の画像劣化が著しい。さらに近年複写機から放出されるオゾン量低減の要求より、感光体の帯電用、トナー像の転写用とし、コロトロンに代わって、ロールタイプの帯電装置が使用されるようになってきている。特にベルト状中間転写体を使用した場合、ロールタイプの帯電装置による転写システムを用いると、転写の際に転写ロールよりトナー像に圧力が加えられ、感光体或いはベルト状中間転写体との付着力が上昇し、特に高い圧力がかけられた部分だけが転写されず画像の白抜けが生じたり、細線の太りが発生して鮮明な画像が得られなくなるとともに、転写効率が著しく低下するというトラブルが発生することがある。

【0005】この問題を解決するものとして、固化したステアリン酸亜鉛等の潤滑剤をベルト状中間転写体上に塗布し、トナーとの付着力を低下させることが提案されている（特開平7-271142号公報）。しかしながら、固化したステアリン酸亜鉛等の潤滑剤を粉体としてベルト状中間転写体上に塗布した場合、白抜けやがさつき等、プリント画質に悪影響を及ぼすことがある。さらに固体潤滑剤が現像機中に混入して現像剤の抵抗を変化させたり、トナーの帯電性を変化させ、地カブリや濃度再現性の悪化等をもたらすということがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来の技術においては、複写機、現像剤、画像形成方法に関して、それぞれ種々の問題点があり、未だ改善の余地が残されているのである。本発明は、上記の様な種々の問題点を解決して、総合的に優れた画像形成方法を提供することを目的とするものである。すなわち、本発明の目的は、中間転写体を用いた転写工程で生じる文字回り白抜け、転写効率の低下から生じる変色等を防止し、経時的に色調の変化の少ない安定した画像を得ることができる画像形成方法を提供することにある。

【0007】

$$D_{16v} / D_{50v} \leq 1.475 - 0.036 \times D_{50v} \quad (1)$$

$$D_{50p} / D_{84p} \leq 1.45 \quad (2)$$

（式中、 D_{16v} は、体積平均粒子径の大粒子側から計算した16%目の体積平均粒子径を示し、 D_{50v} は、大粒子側から計算した50%目の体積平均粒子径を示し、 D_{50p} は、大粒子側から計算した50%目の個数平均粒子径を示し、 D_{84p} は、大粒子側から計算した84%目の個数平均粒子径を示す。）

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を示して、本発明を詳細に説明する。まず、本発明において使

*【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、中間転写体を用いる画像形成方法において、特定の量の液体成分を含有するようにシリコンオイルで表面処理した無機外添剤を添加したトナーを用いることによって達成される。すなわち、本発明の画像形成方法は、少なくとも、潜像担持体上に潜像を形成する工程、潜像担持体上の潜像を現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像を、中間転写体である第1の転写体上に転写する工程、転写されたトナー像を紙等の第2の転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、現像剤として、少なくとも結着樹脂および着色剤を含むトナー粒子に、離型剤オイルで表面処理された無機微粒子を外添したトナーを含むものを用いることを特徴とする。

【0008】少なくとも結着樹脂および着色剤を含むトナー粒子に、シリコンオイルで表面処理され、シリコンオイルを液体成分として1~12重量%含有する無機微粒子を外添したトナーを用いて現像を行うことを特徴とする。

【0009】本発明において、表面処理される無機微粒子は、シリカまたはチタニアであることが好ましい。また、離型剤オイルで表面処理された無機微粒子は、シリコンオイルを液体成分として1~12重量%含有するものであるのが好ましい。また、処理される無機微粒子は、処理前の比表面積が20~500 m^2/g であることが好ましい。また、無機微粒子の表面処理に用いるシリコンオイルは、その粘度が20~300センチストークスの範囲であることが好ましく、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルより選ばれたものであるのが好ましい。無機微粒子のシリコンオイルによる表面処理の全処理量は、無機微粒子に対して5%~45%の範囲であることが好ましい。

【0010】本発明において、トナー粒子に対する上記無機微粒子の添加量は、トナー粒子の表面積換算で5~100%のカバレッジであることが好ましい。また、トナー粒子は、その体積平均粒子径が3~9 μm であり、かつトナー粒子の粒度分布が下記式(1)および下記式(2)の関係を満たすことが好ましい。

【0011】

$$D_{16v} / D_{50v} \leq 1.475 - 0.036 \times D_{50v} \quad (1)$$

$$D_{50p} / D_{84p} \leq 1.45 \quad (2)$$

用する現像剤について説明する。本発明に用いる現像剤は、一成分現像剤であっても二成分現像剤であってもよい。トナーは、トナー粒子と外添剤とより構成されるが、トナー粒子は結着樹脂と着色剤とを主成分として構成される。使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル

酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、等の単体重合体および共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等をあげることができる。

【0013】着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド81:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等をあげることができる。本発明のトナー粒子には、上記成分のほかに、必要に応じて帯電制御剤、クリーニング助剤を含有させることができる。

【0014】トナー粒子は、体積平均粒子径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、かつそのトナー粒子の粒度分布が上記式

(1)および上記式(2)の関係を満たすことが好ましい。本発明においては、トナーの粒度分布 D_{16v}/D_{50v} および D_{50p}/D_{84p} を上記の範囲内に制御することにより、画質改善効果が得られる。高画質画像を得るためには、光導電性感光体上に形成された静電潜像をより忠実に再現することが必要である。静電潜像は、現像、転写、定着それぞれの工程で徐々にその忠実性が損なわれていくが特に転写時の画像悪化が著しい。詳細な作用機構は明らかではないが、トナーの粒度分布がブロードであると転写時にトナーの飛び散りが多くなり、特に大粒子径のトナーが飛び散った場合には画像悪化が著しいものとなる。つまり、大粒子径側の粒度分布を上記の範囲内に制御することが高画質画像を得るために効果的であり、そして小粒子径側の粒度分布を上記範囲内に制御することがより好ましい。

【0015】また、体積平均粒子径は3乃至 $9 \mu\text{m}$ の範

囲で使用されることが望ましい。体積平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ よりも小さくなると、トナー粒子一粒当たりの帯電量が小さくなり、カブリの多い画質となる。また、体積平均粒子径が $9 \mu\text{m}$ より大きくなると、粒状性が悪くなりザラザラした画質となる。大粒子径側の粒度分布が上記の範囲より大きくなると、やはり粒状性が悪くなりザラザラした画質となり、小粒子径側の粒度分布が1.45より大きくなると、ややカブリぎみの画質となるとともに、粒状性も悪化する傾向にある。本発明においては、トナーの粒度分布を上記範囲内に制御することにより、粒度分布がシャープになり、静電潜像上に極めて忠実にトナーが配列される。

【0016】上記トナー粒子には、無機微粒子が外添されるが、一般に無機酸化物微粒子が好ましく使用される。例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)$ 等の微粒子をあげることができ、本発明においては、特に TiO_2 および SiO_2 が好ましい。上記無機酸化物微粒子の粒径は、 $3 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であって、好ましくは $5 \text{nm} \sim 100 \text{nm}$ の範囲のものが使用される。これらの無機酸化物微粒子は単体でも他の無機酸化物微粒子等と併用しても使用することができる。なお、有機物微粒子を単体で用いた場合は、粉体流動性が悪化し搬送不良が生じるので、上記無機酸化物微粒子と併用する必要がある。

【0017】本発明において、上記無機微粒子はシリコンオイルで表面処理されており、そしてシリコンオイルを液体成分として1重量%~12重量%の範囲で含んでいることが好ましい。液体成分の量が1重量%を下回ると、所望の剥離機能が発揮されず、画像の白抜けや転写効率の悪化を生じる場合がある。また、12重量%を超えると、表面処理工程において無機微粒子間の凝集が生じる場合がある。また、無機微粒子の表面処理に用いるシリコンオイルは、その粘度が $20 \sim 300$ センチストークス(cS)の範囲のものが好ましい。粘度が 20cS よりも低いと、低分子量の揮発成分が多くなり、機内汚染を発生させる原因となる。また、粘度が 300cS よりも高くなると、表面処理の際に無機微粒子表面を均一に処理することができず、粗粉分を増加させたり、帯電の環境依存性を悪化させる原因となる。本発明において、表面処理される上記無機微粒子は、その比表面積が $20 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が $20 \text{m}^2/\text{g}$ よりも小さいと、すなわち無機微粒子の粒子径が大きくなりすぎると、トナー粒子表面に付着しなくなり、所望の効果が得られない。また、 $500 \text{m}^2/\text{g}$ よりも大きくなると、すなわち無機微粒子の粒子径が小さくなりすぎると、トナー粒子表面ですぐに埋没してしまい、同様に所望の効果が得られなくなる。

【0018】本発明において、表面処理に用いるシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルより選ぶことが望ましい。また、シリコンオイルによる液体オイル成分を含めた全処理量は、5～45重量%の範囲であることが望ましい。全処理量が、5%よりも低いと所望の効果が得られず、45重量%を超えると、処理工程で無機微粒子同士の凝集が生じてしまう。

【0019】上記のようにして表面処理された無機微粒子は、外添剤としてトナー粒子に添加されるが、その添加量は、トナー粒子の表面積換算で5～100%の範囲であることが望ましい。添加量が5%よりも低いと、所望の効果が得られず、100%を超えると、遊離の無機微粒子が発生し、帯電維持性の低下や機内汚染を引き起こすようになる。

【0020】液体成分の含有量は、以下の定量方法によって測定することができる。

1. シリコンオイルによって表面処理された無機微粒子を四塩化炭素に溶解する。
2. 遠心分離機により無機微粒子を沈殿させる。
3. 上澄み液を採取する。
4. 上記3の上澄み液について、C-H吸収高をIRにて測定し、あらかじめ作成しておいた濃度の異なるシリコンオイルの四塩化炭素溶液の参照サンプルより、液状成分として存在するシリコンオイルの処理量を算出する。

【0021】本発明のトナーは、キャリアと混合した二成分現像剤としても使用するのが好ましい。その場合、帯電の環境依存性、帯電の維持性が優れたものとなる。二成分現像剤において用いられるキャリアは、フェライト、マグネタイト、鉄粉等の磁性粒子を被覆材料で被覆したいわゆるコートキャリアが望ましい。この磁性粒子の粒子径は10～40 μm 程度が好ましい。40 μm を超えると現像機内ストレスにより被覆層の剥がれが生じキャリア抵抗が低下する。逆に10 μm 以下になるとトナーインパクションが発生してキャリア抵抗が上昇する。これらの現象はキャリア一粒当たりの重さに起因しているものと推定される。また磁性粒子の磁力は3000エルストレッドにおける飽和磁化が50 emu/g 以上が必要である。50 emu/g 以下の弱い磁力ではキャリアがトナーとともに感光体上に現像されてしまう。より好ましくは60 emu/g 以上が必要である。

【0022】キャリアを被覆する被覆樹脂はトナーへ帯電性を付与するための帯電付与樹脂およびトナー成分のキャリアへの移行を防止するための低表面エネルギー材料および被覆樹脂層の抵抗制御のために導電粉を用いてもよい。トナーに負帯電性を付与するための帯電付与樹脂としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等がある。また

ポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等がある。さらにエチルセルロース樹脂等のセルロース系樹脂等があげられる。またトナーに正帯電性を付与するための帯電付与樹脂としては、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂のようなポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂のようなポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等があげられる。

【0023】トナー成分のキャリアへの移行を防止するための低表面エネルギー材料としては、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。

【0024】導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μm 以下のものが好ましい。粒子径1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0025】被覆層の構造は、前記2種類の樹脂を相溶させてもよく、相溶しない場合は相分離構造でもよい。また低表面エネルギー材料中に帯電付与樹脂を微粒子状に分散された状態であってもよい。

【0026】上記被覆層を磁性粒子上に形成させる方法としては、被覆層形成用原料溶液（溶剤中に帯電付与樹脂、低表面エネルギー材料、導電粉等を含む）を用いる。具体的には磁性粒子表面に、被覆層形成原料溶液を噴霧し、脱溶剤を行うスプレードライ法、ニーダーコーターの中で磁性粒子と被覆層形成原料溶液とを混合し脱溶剤を行うニーダーコーター法があげられる。

【0027】上記のようにして得られたキャリアは、任意の色のトナーと組み合わせて現像剤として用いることができるが、特にフルカラー現像剤として用いるのが好ましい。

【0028】次に、本発明の画像形成方法を構成する各工程について説明する。本発明の画像形成方法において、潜像担持体上に潜像を形成する工程、形成された潜像を現像する工程、現像されたトナー像を中間転写体である第1の転写体上に転写する工程（一次転写工程）、および一次転写されたトナー像を紙等の第2の転写体上に転写する工程（二次転写工程）は、いずれも公知の装置を用い、公知の手段によって実施することができる

が、本発明は、第1の転写体としてベルト状転写体を用

い、多色画像を形成する場合に特に好ましく適用することができる。その場合、現像剤として、上記した、離型剤オイルで表面処理された無機微粒子を外添したトナーを含む現像剤が用いられる。多色画像を形成する場合、潜像担持体上に形成された各色に応じた潜像を形成する工程、潜像担持体上の潜像を色に応じた現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像をベルト状転写体上に転写する工程を各色毎に複数回反復して実施し、次いでベルト状転写体上に形成された多色画像を、第2の転写体上に一括転写することにより、第2の転写体上に多色画像を形成する。上記の場合、潜像担持体上に転写後に残留するトナーは、クリーニング工程を設けてクリーニングするのが好ましい。

【0029】本発明の画像形成方法において用いるベルト状転写体について説明する。ベルト状転写体の材料としては、比較的硬質な樹脂類を用いるのが好ましく、具体的には、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等、公知の樹脂を用いることができる。また、抵抗制御のためにこれらの樹脂に含有させる材料として、カーボンブラックのような無機材料、N、N'-ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ化アンチモン等の金属酸化物等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

実施例 1

1. トナーの調製

線状ポリエステル樹脂

100重量部

(テレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/シクロヘキサジメタノールより得られた線状ポリエステル: $T_g = 65^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 5000$ 、 $M_w = 30000$)

マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1)

4重量部

上記材料をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎、風力分級して体積平均粒子径 $7\mu\text{m}$ の着色粒子を得た。このときの D_{16v}/D_{50v} は1.22、 D_{50p}/D_{84p} は1.25であった。この着色粒子にシリコンオイル処理したシリカ(全処理量10%、液体成分5%、処理前の比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコーン※

*【0030】ベルト状転写体の厚みは特に限定されないが、一定の強度と弾性を併せ持つ必要があるため、通常 $50\sim 220\mu\text{m}$ 程度が好ましく、使用する材料により適宜決定すればよい。

【0031】本発明においては、現像されたトナー像の転写前に第1転写体上に潤滑剤を供給する工程を設けることが好ましい。この様な潤滑剤としては、脂肪酸金属塩、ワックス類、シリコンオイル等、公知のものならば如何なるものでも使用することができる。これらの中でも、シリコンオイルを用いるのが好ましい。シリコンオイルの供給は、公知の方法ならば如何なる方法で行ってもよく、例えば、オイル供給ロールによって行うことができるが、シリコンオイルの粘度は、上記無機微粉末の表面処理に使用されるシリコンオイルの粘度より高いことが望ましい。オイル供給ロールは潜像担持体上にも設けてもよい。

【0032】本発明において、感光体から第1の転写体にトナー像を転写する際の一次転写の線圧としては、 $10\sim 30\text{g}/\text{cm}$ の範囲が好ましく使用される。線圧が $10\text{g}/\text{cm}$ より低くなると転写不良が生じ、また、 $30\text{g}/\text{cm}$ より高くなると感光体上にトナーが残留して画像の白抜けが生じる。また、トナー像を第1の転写体から紙等の第2の転写体へ転写する二次転写の線圧としては $70\sim 170\text{g}/\text{cm}$ の範囲が好ましく使用される。線圧が $70\text{g}/\text{cm}$ より低くなると転写不良および第2の転写体の剥離不良等が生じ、また、 $170\text{g}/\text{cm}$ より高くなると、第1の転写体上にトナーが残留して、上記と同様に画像の白抜けが生じる。

【0033】

*30 【実施例】

※ンオイル、 100cs)1重量部(カバレッジ:20%)、チタニア(イソブチルシラン処理)0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合してマゼンタトナーを得た。同様にしてイエロー、シアン、ブラックの各色トナーを作製した。

【0034】

2. キャリアおよび現像剤の調製

フェライト粒子

100重量部

(Cu-Znフェライト:平均粒子径 $35\mu\text{m}$)

トルエン

20重量部

ポリメチルメタクリレート樹脂

3.2重量部

($M_n = 15000$ 、 $M_w = 45000$)

カーボンブラック

0.44重量部

(平均粒子径30nm:商品名VXC72:キャボット社製)

フェライト粒子を除く上記成分を攪拌機で分散させ、被覆層形成用塗布液を作製した。この被覆層形成液とフェライト粒子とを真空脱法型ニーダーに入れ、60℃で30分間攪拌した後、脱溶媒してキャリアを得た。上記のキャリアに対して上記トナー8重量%になるように配合して現像剤を調製した。

【0035】3. 評価方法

上記の現像剤について、第1の転写体として中間転写ベルトを装備した富士ゼロックス社製A Color 635改造機を用いて1万枚のコピーテストを実施した。一次転写の線圧を13g/cm、二次転写の線圧を120g/cmに設定し、260mm/secのプロセス速度で実施した。中間転写ベルトへの潤滑剤供給のためのオイル供給ロールとして、シリコンラバーロールにジメチルシリコンオイル(粘度10000cs)を6重量%含浸させたものを用いた。

【0036】実施例2

オイル供給ロールとして、シリコンラバーロールにジメチルシリコンオイル(粘度300cs)を6重量%含浸させたものを用いた以外は、実施例1と同様にしてテストを行った。

実施例3

オイル供給ロールとして、シリコンラバーロールにジメチルシリコンオイル(粘度100000cs)を6重量%含浸させたものを用いた以外は、実施例1と同様にしてテストを行った。

実施例4

潜像担持体上に潤滑剤供給のために、中間転写ベルトへの潤滑剤供給のためのオイル供給ロールと同一のオイル供給ロールをさらに設けた以外は、実施例1と同様にし

てテストを行った。

【0037】実施例5

オイル供給ロールとして、シリコンラバーロールにジメチルシリコンオイル(粘度100cs)を6重量%含浸させたものを用いた以外は、実施例1と同様にしてテストを行った。

実施例6

10 トナー粒子の体積平均粒子径D50vを7μmとし、D16v/D50vが1.35、D50p/D84pが1.51である以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製し、テストを行った。

【0038】比較例1

中間転写ベルトへの潤滑剤供給のためのオイル供給ロールを取り外し、シリコンオイル処理したシリカの代わりに疎水化処理シリカ(R972、日本アエロジル社製)を用いた以外は、実施例1と同様にしてテストを行った。

20 比較例2

中間転写ベルトへの潤滑剤供給のためのオイル供給ロールを取り外し、シリコンオイル処理したシリカの代わりにヘキサメチルジシラザンで処理したシリカを用いた以外は、実施例1と同様にしてテストを行った。

【0039】評価結果

上記実施例及び比較例の現像剤を使用して行ったコピーテストの結果を表1に示す。表中、白抜けおよび色調については、G1(良い)~G5(悪い)の5段階の見本により評価した。G2までは許容レベルにあり、G3以上は許容範囲外のものである。

【表1】

30

	第1の転写 体上にオイル 供給ロール の有無	潜像担持体 上のオイル 供給ロール の有無	潤滑剤 の粘度 (c s)	離型剤 オイル の粘度 (c s)	白抜け		色調		備考
					初期	1万枚後	初期	1万枚後	
実施例1	有り	無し	10,000	100	G1	G1	G1	G1	
実施例2	有り	無し	300	100	G1	G1	G1	G1	
実施例3	有り	無し	100,000	100	G1	G1	G1	G1	
実施例4	有り	有り	10,000	100	G1	G1	G1	G1	
実施例5	有り	無し	100	100	G1	G1	G1	G1	潤滑剤塗布のインター バルを短くする必要がある。
実施例6	有り	無し	10,000	100	G1	G1	G1	G1	ラインのシャープさ、粒 状性、地かぶりが若干み られた。
比較例1	無し	無し	-	-	G4	G5	G4	G5	
比較例2	無し	無し	-	-	G1	G1	G1	G1	1万枚以降に白抜けの悪 化がみられ、5万枚で G3に達した。

【0040】実施例7

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量5%、液体成分1%、処理前の比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、 100 c s ）を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製した。上記の現像剤について、第1の転写体として中間転写ベルトを装備した富士ゼロックス社製A Color 635改造機を用いて1万枚のコピーテストを実施した。一次転写の線圧を 13 g/cm 、二次転写の線圧を 120 g/cm に設定し、 260 mm/sec のプロセス速度で実施した。なお、中間転写ベルトへの潤滑剤供給は行わなかった。

【0041】実施例8

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量15%、液体成分12%、処理前の比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、 100 c s ）を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

実施例9

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量10%、液体成分5%、処理前の比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、 20 c s ）を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

【0042】実施例10

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量10%、液体成分5%、処理前の比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、 300 c s ）を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

実施例11

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量10%、液

20 体成分8%、処理前比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、 100 c s ）（カバレッジ：8%）を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

実施例12

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量45%、液体成分6%、処理前の比表面積 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、 100 c s ）（カバレッジ：100%）を用い、その添加量を0.5重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

30 実施例13

【0043】実施例13

シリコンオイル処理したシリカのカバレッジを5%にしたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

実施例14

シリコンオイルをアルキル変性シリコンオイル（商品名KF413、信越シリコン社製）に変更した以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

40 実施例15

シリコンオイルをフッ素変性シリコンオイル（商品名X-22-820、信越シリコン社製）に変更した以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

【0044】実施例16

シリカの代わりに、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のチタニア（カバレッジ：80%）を使用し、全処理量を20%にしたこと以外は、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例7と同様にしてコピーテストを実施した。

50 実施例17

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量 4%、液体成分 0.2%、処理前の比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、100cs、カバレッジ 20%）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を調製し、実施例 7 と同様にしてコピーテストを実施した。

実施例 18

シリコンオイル処理したシリカ（全処理量 20%、液体成分 15%、処理前の比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ジメチルシリコンオイル、100cs、カバレッジ 20%）*

*を使用した以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を調製し、実施例 7 と同様にしてコピーテストを実施した。

【0045】評価結果

上記実施例 7 ないし 18 の現像剤を使用して行ったコピーテストの結果を表 2 に示す。表中、白抜けおよび色調については、G1（良い）～G5（悪い）の 5 段階の見本により評価した。G2 までは許容レベルにあり、G3 以上は許容範囲外のものである。

【表 2】

	潤滑剤オイルの粘度 (cs)	無機微粒子の比表面積 (m^2/g)	潤滑剤オイルの全処理量 (wt.%)	液体成分の含有量 (wt.%)	カバレッジ (%)	白抜け	色調	備考
実施例 7	100	50	5	1	20	G2	G1	
実施例 8	100	50	15	12	20	G1	G1	
実施例 9	20	50	10	5	20	G1	G1	
実施例 10	300	50	10	5	20	G1	G1	
実施例 11	100	20	10	8	8	G2	G1	
実施例 12	100	500	45	6	100	G2	G2	
実施例 13	100	50	10	5	5	G2	G2	
実施例 14	100	50	10	5	20	G1	G1	
実施例 15	100	50	10	5	20	G1	G1	
実施例 16	100	200	20	5	80	G2	G1	
実施例 17	100	50	4	0.2	20	G2	G2	白抜け、色調が多数枚複写することにより低下した。
実施例 18	100	50	20	15	20	G2	G2	オイル処理シリカの凝集物が若干観察された。

【0046】

【発明の効果】本発明の画像形成方法は、上記の構成を有するから、第 1 の転写体上に供給された潤滑剤と共に、離型剤オイルで表面処理された無機微粒子が転写助剤として作用し、転写圧力がかけられた場合であっても、第 1 の転写体の部材との付着力を低下させるように作用するとともに、トナー粒子の飛び散りを防止して画像の乱れをなくし、かつ画像の強度が保たれるようになる。また、クリーニングブレードと感光体、第 1 の転写体との摩擦力を比較的一定に保つように働くため、残留トナーを比較的正常にクリーニング可能にする。したがって、二度の転写操作が実施されるにもかかわらず、濃淡むらのない、鮮明な優れた画質の画像を長期にわたって形成することが可能である。また、第 1 の転写体とし

てベルト状転写体を用い、一次転写において接触転写ロールを用いた場合には、ベルト状転写体への圧力が大きくなり、転写性が低下しやすいが、本発明の画像形成方法によれば、上記のようにベルト状転写体への付着力を適当に弱めることができるので、良好な転写性を維持することができる。

【0047】また、本発明の画像形成方法によれば、多色画像を形成する場合、潜像担持体上の各色のトナー像が中間転写体に転写される際に、第 1 の転写体から潜像担持体へのトナーの逆転写が防止されると共に、第 1 の転写体から第 2 の転写体への二次転写に際しての転写効率が良好になる。さらにまた転写圧力を前記特定の範囲に設定することにより、順転写性を向上させると共に逆転写が防止される。